

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001262259
PUBLICATION DATE : 26-09-01

APPLICATION DATE : 17-03-00
APPLICATION NUMBER : 2000077206

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : ISHIDA TAKESHI;

INT.CL. : C22C 16/00 C22F 1/18 G21C 3/06 G21C 3/07 // C22F 1/00

TITLE : HIGHLY CORROSION RESISTANT ZIRCONIUM ALLOY, STRUCTURAL MATERIAL FOR NUCLEAR REACTOR CORE AND ITS PRODUCING METHOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the corrosion resistance and mechanical properties of a zirconium alloy to be used for a structural material for nuclear reactor core.

SOLUTION: In the case a zirconium alloy containing a prescribed amount of precipitated components forming intermetallic compounds such as tin, iron, nickel and chromium is subjected to β treatment, liquid sodium is used as a refrigerant at the time of β rapid cooling to accelerate the cooling rate, thus the crystal grain sizes of the surface and inside of the zirconium alloy can be reduced, so that the corrosion resistance and mechanical properties of the zirconium alloy can be improved.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-262259

(P2001-262259A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 2 2 C 16/00		C 2 2 C 16/00	
C 2 2 F 1/18		C 2 2 F 1/18	E
G 2 1 C 3/06		1/00	6 0 3
3/07			6 0 4
// C 2 2 F 1/00	6 0 3		6 3 0 A
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-77206(P2000-77206)

(22) 出願日 平成12年3月17日(2000.3.17)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 東中川 恵美子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 東
芝リサーチコンサルティング株式会社内

(72) 発明者 二宮 進

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 石田 剛

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 高耐食性ジルコニウム合金、原子炉炉心用構造材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 原子炉炉心用構造材に用いジルコニウム合金の耐食性および機械的な性質を向上させることを目的とする。

【解決手段】 錫、鉄、ニッケルおよびクロムなどの金属間化合物を形成する析出成分を所定量含有するジルコニウム合金を β 処理する更に、 β 急冷時の冷媒に液体ナトリウムを使用し、冷却速度を早めることで、ジルコニウム合金の表面および内部の結晶粒径を小さくすることが可能になり、ひいてはジルコニウム合金の耐食性、および機械的な性質を向上させることが可能になる。

(2) 001-262259 (P2001-26JL8)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%を析出成分元素として含み、残部が実質的にジルコニウムからなる高耐食性ジルコニウム合金であって、

結晶粒度がASTM No. 13以上、前記析出成分元素を含む金属間化合物の粒径が150nm以下であり、前記結晶粒度および前記金属間化合物の粒径が、肉厚方向に均一であることを特徴とする高耐食性ジルコニウム合金。

【請求項2】 錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%を析出成分元素として含み、残部が実質的にジルコニウムからなる原子炉炉心用構造材において、

結晶粒度がASTM No. 13以上、前記析出成分元素を含む金属間化合物の粒径が150nm以下であり、前記結晶粒度および前記金属間化合物の粒径が肉厚方向に均一であることを特徴とする原子炉炉心用構造材。

【請求項3】 錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%からなる析出成分元素と、ジルコニウムとからなる合金を所望の形状に加工する工程と、

加工された前記合金の結晶状態がβ相になる温度にまで加熱する加熱工程と、

加熱された前記合金に液体ナトリウムを接触させる急冷工程とを有することを特徴とする高耐食性ジルコニウム合金の製造方法。

【請求項4】 錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%からなる析出成分元素と、ジルコニウムとからなる合金を所望の形状に加工する工程と、

加工された前記合金をβ相温度にまで加熱する加熱工程と、

加熱された前記合金に液体ナトリウムを接触させる急冷工程とを有することを特徴とする原子炉炉心用構造材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高耐食性ジルコニウム合金、原子炉炉心用構造材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジルコニウム合金のうち、原子炉炉心管などで使用されている合金は、ジルカロイ-2 (Sn: 1.20～1.70wt%、Fe: 0.07～0.20wt%、Cr: 0.05～0.15wt%、Ni: 0.03～0.08wt%、O: 900～1400ppm、残部Zr)、およびジルカロイ-4 (Sn: 1.20～1.70wt%、Fe: 0.18～0.24wt%、Ni: 0.007wt%以下、O: 900～1400ppm、残部Zr) である。

【0003】 更に、 UO_2 を高燃焼度まで使用するためには、燃料被覆管、スベーサ、チャンネルボックス等のジルコニウム合金からなる炉心用構造材の耐食性をより一層向上させる必要がある。そのために、最近では、ジルカロイの合金添加物としての鉄、ニッケル、クロムの量を増加したジルコニウムの合金が考案されている。

【0004】 これらの合金は、原子炉炉水の高温高压水中で高い耐食性を有している。現在これらの合金に更に高い耐食性を付与するために、工程途中でこの合金がβ相になる温度まで加熱し、さらに水焼入れによる急冷処理を施し(β処理)、 $Zr(Cr, Fe)_2$ 、 $Zr_2(Ni, Fe)$ 相などの金属間化合物相を分布させて使用している。

【0005】 ところで、燃料制御の面から、燃料棒を長時間使用することが望まれている。現在は燃料被覆管などの原子炉炉心用構造材の耐食性に起因して、 UO_2 ペレットが十分使用可能な時点で燃料の使用を中止しており、燃料経済面での問題がある。

【0006】 例えば現在は長くとも4年間の使用で取出している燃料棒を8年間使用することができれば燃料経済だけでなく、廃棄物量低減の面においても利点がある。

【0007】 このような理由などから、原子炉炉心用構造材の耐食性をより高くすることが強く望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、従来の炉心用構造材においては、一層の高耐食性が求められている。

【0009】 本発明は、ジルコニウム合金の耐食性をよりいっそう向上させること、さらにはその機械的な性質を向上させることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の高純度ジルコニウム合金は、錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%を析出成分元素として含み、残部が実質的にジルコニウムからなる高耐食性ジルコニウム合金であって、結晶粒度がASTM No. 13以上で、肉厚方向にジルコニウム結晶粒径および前記析出成分の粒径が均一であることを特徴とする。

【0011】 本発明の原子炉炉心用構造材は、錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%を析出成分として含み、残部が実質的にジルコニウムからなる原子炉炉心用構造材であって、結晶粒度がASTM No. 13以上で、肉厚方向にジルコニウム結晶粒

(3) 001-262259 (P2001-26JL8)

径および前記析出成分の粒径が均一であることを特徴とする。

【0012】本発明の高耐食性ジルコニウム合金の製造方法は、錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%からなる析出成分と、ジルコニウムとからなる合金を所望の形状に加工する工程と、加工された前記合金を β 相温度にまで加熱する加熱工程と、加熱された前記合金を液体ナトリウムを接触させて急冷する急冷工程とを有することを特徴とする。

【0013】本発明の原子炉炉心用構造材の製造方法は、錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%からなる析出成分と、ジルコニウムとからなる合金を所望の形状に加工する工程と、加工された前記合金を β 相温度にまで加熱する加熱工程と、加熱された前記合金を液体ナトリウムを接触させて急冷する急冷工程とを有することを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、ジルコニウム合金の結晶粒径および、この合金中に析出される金属間化合物の粒径を肉厚方向に対して均一化すると共に、その結晶粒および金属間化合物の粒径を小さくすることで、ジルコニウム合金の耐食性および機械的な性質をより向上させるものである。

【0015】以下、より詳細に本発明を説明する。

【0016】原子炉炉心用構造材は、ジルコニウム合金インゴットから、通常、外径146mm ϕ 、内径44mm ϕ 、長さ450mm程度の大きさのピレットを作成した、前述したように従来はジルコニウム合金からなるピレットを水焼き入れにより β 処理を行っていた。

【0017】本発明者らは、このように水焼き入れしたジルコニウム合金を分析したところ、合金の肉厚方向で、合金の結晶粒や、合金中に析出される金属間化合物の粒径に勾配が見られ、合金内部において合金の結晶粒や金属間化合物の粒径が大きくなっていることを確認した。

【0018】そして、鋭意研究の結果、 β 処理の急冷に用いる冷媒として、水に代えて液体ナトリウムを用いると、合金の結晶粒、および合金中に析出される金属間化合物の粒径が小さく、かつ膜厚方向に均一となることが分かり、さらにこのジルコニウム合金の耐食性を調べたところ、合金の耐食性および機械的な性質が著しく向上することを確認し本発明に至った。

【0019】次に、本発明に係るジルコニウム合金の組成について説明する。

【0020】本発明のジルコニウム合金は、既存のジルカロイ2あるいはジルカロイ4に限られず、錫0.3～2wt%、鉄0.07～0.7wt%、ニッケル0.16wt%以下、およびクロム0.05～1.2wt%を含み、残部が実質的にジルコニウムを用いることができ

る。

【0021】錫、鉄、ニッケルおよびクロムは析出成分元素であり、合金中に $Zr(Cr, Fe)_2$ 、 $Zr_2(Ni, Fe)$ などの金属間化合物相を析出するなどして、ジルコニウム合金の耐食性を高めており、その添加量が前述の範囲から外れると、ジルコニウム合金の水蒸気による腐蝕に対する耐食性を十分に高めることができなくなる。

【0022】このような組成のジルコニウム合金において、析出された金属間化合物の粒径を150nm以下とすることで、ジルコニウム合金の耐食性をより向上させることが可能になる。

【0023】また、ジルコニウム合金の腐蝕は合金表面から内部へと進行するため、金属間化合物の粒径が肉厚方向に向けて傾斜的に大きくなる合金は、腐蝕が合金の肉厚方向に進むにしたがって、その腐蝕速度が加速される。本発明のジルコニウム合金は、金属間化合物の結晶粒径が膜厚方向に均一とすることで、合金の腐蝕速度が加速されることなく、耐食性を向上させることができる。

【0024】また、このように、腐蝕速度が一定であるため、原子炉炉心用構造材として用いた際に、寿命予測を行うことが容易になるという利点もある。

【0025】さらに本発明のジルコニウム合金は、その結晶粒サイズが膜厚方向において均一であり、かつ結晶粒度がJIS規格のASTM No. 13以上、すなわち、より微結晶とすることで、機械的な性質をより高めている。

【0026】なお、結晶粒度あるいは金属間化合物の粒径は厳密に均一である必要はなく、結晶粒サイズをASTM粒度番号で示す時、合金表面と内部との差が1以内、合金表面と内部とに析出される金属間化合物の平均粒径の差が10nm以内であれば実質的に均一であると言え、その効果は十分に得られる。

【0027】次に、本発明のジルコニウム合金からなる原子炉炉心用構造材の製造方法、すなわち結晶粒径および金属間化合物の粒径が、小さく、かつ肉厚方向に均一なジルコニウム合金製の原子炉炉心用構造材の製造方法を説明する。

【0028】まず、ジルコニウム合金を製造するにあたり、合金成分である、ジルコニウムと、前述した所定の範囲となる、析出成分である錫、鉄、クロム、ニッケルを準備する。

【0029】これらの合金成分をアーク溶解し、ジルコニウム合金を得る。ジルコニウム合金の均一性を高めるために、再度、あるいは再々度アーク溶解してインゴットを得る。例えば、ここで得られるインゴットの径は600～690mm程度にする。

【0030】得られたインゴットを1000℃以上の高温に加熱した後、熱間鍛造し、切断、表面削り、穴あけ

(4) 001-262259 (P2001-26JL8)

などの加工を施し小型ビレットを製造する。

【0031】次に、耐食性向上を目的として、得られた小型ビレットを β 相温度（約1000℃以上の温度）に過熱した後に急冷する。これは β 処理あるいは β 焼き入れと呼ぶ溶体化処理工程で、金属間化合物を微細分化させたり、結晶粒径を小さくするものであり、この β 処理における急冷速度を早めることで、金属間化合物やジルコニウムの結晶粒径を小さくすることが可能となる。

【0032】本発明は、この急冷に用いる冷媒として液体ナトリウムを使用することを特徴とするものであり、液体ナトリウム中にジルコニウム合金よりなるビレットを投入するなどして、両者を接触させることで、冷却速度を速めることが可能になる。

【0033】冷媒として液体ナトリウムを用いることでジルコニウム合金を急冷できる理由は、液体ナトリウムの次の三つの特性による。

【0034】第一の理由は、ナトリウムの沸点が886℃と高いことにある。高温のジルコニウム合金が液体ナトリウム中に投入されたとき、沸点の高いナトリウムはジルコニウム合金の周りで沸騰せず、したがってジルコニウム合金表面に蒸気膜が出来ない。そのためにジルコニウム合金から液体ナトリウムへの熱の伝達が極めて良くなることができ、ひいては、ジルコニウム合金内部にいたるまで十分な速度で急冷を行うことが可能になる。

【0035】従来のように水焼き入れであると高温のジルコニウムが水に投入された時、水の沸点は100℃であるためジルコニウム合金の周りで水が沸騰して蒸気膜を形成し、熱の伝達を妨げ冷効が速やかには行われなくなる。

【0036】第二の理由は、ナトリウムの熱伝導率が水の熱伝導率に比べ高いことにある。そのため熱の拡散が速く、冷媒としてのナトリウムの温度は均一となるため、十分な速度でジルコニウム合金内部まで急冷することが可能になる。

【0037】第三の理由は、ナトリウムがジルコニウムと合金を作り難い材料であるためであり、そのため、製造される合金の組成を変化させることなくジルコニウム合金を得ることができる。

【0038】このような理由から、液体ナトリウムを冷媒として用いた焼き入れは、水を冷媒とした焼き入れよりも金属内部まで急冷することが可能なため、均一かつ結晶粒径の小さな本発明のジルコニウム合金を得ることが可能になる。

【0039】得られたジルコニウム合金を、液体ナトリウムで冷却されたビレットを600～700℃程度に加熱し熱間押し出しを行い、押し出し素管とする。素管の寸法は、例えば燃料被覆管として規格化された、外径63.5mm、肉厚10.9mmに設定する。

【0040】この素管を、さらに冷間圧延と、焼鈍とを繰り返すことで原子炉用構造材である燃料被覆管を形成

することができる。

【0041】前述したようにして錫0.5%、鉄0.5%、クロム1.0%含有し、残部が実質的にジルコニウムからなるジルコニウム合金製の燃料被覆管を製造した。

【0042】得られた本発明の燃料被覆管表面のジルコニウム合金の結晶粒度及び合金中に析出された金属間化合物の粒径を測定したところ、結晶粒度はASTM粒度番号が15であり、析出された金属間化合物の平均粒径は約100nmであった。さらに得られた燃料被覆管を切断し、切断面の結晶粒径を測定したところ、ジルコニウムのASTM粒度番号は15、金属間化合物の平均粒径は約100nmであり、肉厚方向の結晶粒径が均一であることが確認された。

【0043】得られた燃料被覆管の機械的な性質を測定したところ、常温での引張り強さは57.3kg/mm²、伸び38.2%と高い値を示した。

【0044】さらに燃料被覆管を500℃、48時間の水蒸気試験を行ったところ、腐蝕増量はわずかに25mg/dm²であった。

【0045】比較の為に、従来どおり β 処理時の冷媒として水を使用したことを除き、全く同様にして燃料被覆管を作成した。

【0046】得られた燃料被覆管表面のジルコニウム合金の結晶粒度および合金中に析出された金属間化合物の粒径を測定したところ、ジルコニウムはASTM粒度番号が11.5であり、析出された金属間化合物の平均粒径は約200nmであった。さらに得られた燃料被覆管を切断し、切断面の結晶粒径を測定したところ、結晶粒径は肉厚方向に勾配を持っており、肉厚方向の略中心部でのジルコニウム合金のASTM粒度番号は12、金属間化合物の平均粒径は約230nmであった。

【0047】ジルコニウム合金のASTM粒度番号は肉厚方向で小さくなっており（結晶粒サイズは大きくなっており）、金属間化合物の平均粒径も肉厚方向で大きくなっていった。

【0048】この燃料被覆管の機械的な性質を測定したところ、常温での引張り強さは53.8kg/mm²、伸び34.2%であり、本発明の液体ナトリウムを用いて β 処理を施した燃料被覆管の機械的な性質が向上していることが分かる。

【0049】さらに燃料被覆管を500℃、48時間の水蒸気試験を行ったところ、腐蝕増量は1825mg/dm²であり、本発明の燃料被覆管の腐蝕量が従来のものに比べ約1/70程度に軽減されていることが分かる。

【0050】このように、本発明によれば、更に機械的な性質が良好で、且つ耐食性の良好なジルコニウム合金とそれと形成した原子炉炉心構造材を得ることが出来る。

(5) 001-262259 (P2001-26JL8)

【0051】また、本発明のジルコニウム合金、あるいは原子炉炉心用構造材は、肉厚方向のジルコニウムおよび金属間化合物の粒径が均一であるため、長期間の使用によりたとえ表面層が腐蝕しても、肉厚方向に腐蝕速度（酸化速度）が一定であるため、長時間の使用による腐蝕量を予測することができる。

【0052】なお、原子炉炉心用構造材として燃料被覆管を例示して説明したが、本発明の原子炉炉心用構造材

は、燃料被覆管に限らず燃料被覆管を固定するスペーサや燃料被覆管を収納するチャンネルボックスなど他の構造材に使用することも可能である。

【0053】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば耐食性、および機械的な性質の高いジルコニウム合金、あるいは原子炉炉心用構造材を得ることが可能になる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	フィールド (参考)
C 2 2 F 1/00	6 0 4	C 2 2 F 1/00	6 4 0 A
	6 3 0		6 4 1 C
	6 4 0		6 8 2
	6 4 1		6 9 1 B
	6 8 2		6 9 2 A
	6 9 1	G 2 1 C 3/06	J
	6 9 2		N